

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

J. ABUSLEME et al.

Serial Number: ~~not yet assigned~~

Filed: July 7, 2000

For: SYNTHESIS OF PERHALOGENATED THERMOPLASTIC (CO)POLYMERS
OF CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

Group Art Unit: ~~not yet assigned~~

Examiner: ~~not yet assigned~~

Shosho

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

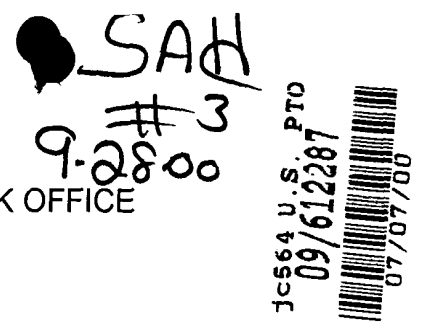
July 7, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Italian Patent Appln. No. MI 99 A001516
Filed: July 9, 1999

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application and a verified English translation application is filed herewith.



I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on July 09, 1999 (No. MI99 A 001516)
in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

1c564 U.S. PTO
09/612287



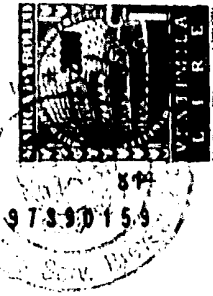
Rosaria Calderaro

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per****N. MI99 A 001516**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

R ma, li **30 MAG. 2000****IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE
Ing. DI CARLO**

AF 210 031



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DEPOSITO INVENTIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTI (I)

AUSIMONT S.p.A.

1) Denominazione

MILANO

Residenza

codice

0000003297390155

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome

RIVA ALESSANDRO

cod. fiscale

0000010441370151

denominazione studio di appartenenza

SAMA PATENTS

via

G.B. MORGAGNI

n. 2

città

MILANO

cap

20129

(prov)

MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

"SINTESI DEI (CO)POLIMERI PERALOGENATI TERMOPROCESSABILI DEL CLOROTRIFLUOROETILENE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO X

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

ABUSLENE JULIO A.

3)

2)

MANZONI CLAUDIA

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)

2

PROV

n. pag.

18

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2)

PROV

n. tav.

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3)

1

RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

MI 97A 001767

Doc. 4)

1

RIS

designazione inventore

Doc. 5)

RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6)

RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7)

nomativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire

TRECENTOSESSANTACINQUEMILA=

COMPILATO IL 09.07.1999

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

P. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO N.O.

SAMA PATENTS (ALESSANDRO RIVA)

Alessandro Riva

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI 99/A

001516

Reg. A

L'anno millenovecento

NOVANTANOVE

il giorno

NOVE

del mese di

LUGLIO

il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Matteo Pajani

timbro
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE
CORTONI SI MAURIZIO

15

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M199A001576

REG. A

DATA DI DEPOSITO

09/07/1999 AF 2101/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. ^{TITOLO} SINTESI DEI (CO)POLIMERI PERALOGENATI TERMOPROCESSABILI DEL CLOROTRIFLUOROETILENE

L. RIASSUNTO

PROCESSO PER LA SINTESI DI (CO)POLIMERI DEL CLOROTRIFLUOROETILENE (PCTFE), CONTENENTI ALMENO L'80% IN MOLI DI CTFE, ESSENDO IL COMPLEMENTO A 100 UNO O PIÙ MONOMERI FLUORURATI, PREFERIBILMENTE IL COMPLEMENTO A 100 È COSTITUITO DA UNO O PIÙ MONOMERI PERFLUORURATI, CARATTERIZZATO DAL FATTO CHE IL MEZZO DI REAZIONE COMPRENDE MICROEMULSIONI DI PERFLUOROPOLIOSSIALCHILENI IN CUI IL TENSIOATTIVO FLUORURATO È SALIFICATO CON SODIO E/O POTASSIO E UN INIZIATORE INORGANICO DI POTASSIO E/O SODIO.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

MI 98 A 001516

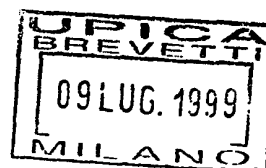
La presente invenzione riguarda polimeri alogenati aventi buona stabilità termica ed il processo per il loro ottenimento.

In particolare la presente invenzione si riferisce a polimeri del clorotrifluoroetilene (CTFE) aventi sostanziale assenza di discoloration, preferibilmente assenza di discoloration, combinata con una buona stabilità termica, ed il processo per il loro ottenimento.

Per polimeri del clorotrifluoroetilene (PCTFE) secondo la presente invenzione si intendono polimeri contenenti almeno l'80% in moli di CTFE, essendo il complemento a 100 uno o più monomeri fluorurati, preferibilmente il complemento a 100 è costituito da uno o più monomeri perfluorurati.

I polimeri dell'invenzione sono da utilizzarsi per l'ottenimento di tubi, lastre, films ed altri articoli formati con i vantaggi sotto indicati.

Più specificamente è noto nell'arte che l'omopolimero del CTFE è una resina fluorurata avente eccellente resistenza chimica con buone proprietà di impermeabilità ai gas e vapori, più specificamente all'ossigeno, all'azoto e al vapore d'acqua, che fanno di questa resina il materiale più adatto per



l'estrusione in films da utilizzarsi nell'industria del packaging farmaceutico.

Per le applicazioni sopra menzionate, desiderabile è l'utilizzo di PCTFE con buona stabilità termica e sostanziale assenza di discoloration consentendo un'ampia processing window, cioè temperature e residence times in estrusore alti tali che il PCTFE non subisca discoloration senza sostanziale perdita in peso. Questo permette di ottenere pezzi a struttura più complessa che richiedono tempi di residenza lunghi e temperature elevate. Inoltre è anche noto che le resine termoprocessabili del CTFE presentano proprietà meccaniche che peggiorano al diminuire del peso molecolare, cioè al diminuire della viscosità. L'avere a disposizione un PCTFE con un ampio processing window permette la lavorabilità di polimeri a più alto peso molecolare e quindi l'ottenimento di pezzi con migliorate proprietà meccaniche.

E' quindi auspicabile realizzare un processo di polimerizzazione industriale efficiente, cioè con rese non inferiori a circa 10 g/(l \times h), lattici stabili termodinamicamente e assenza di incrostazioni (polymer buildup) in autoclave, che permetta la sintesi dei PCTFE a differenti valori di viscosità, in particolare ad alti pesi molecolari aventi buona stabilità termica combinata con sostanziale assenza di discoloration.

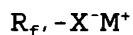
La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente

trovato un processo efficiente per l'ottenimento di PCTFE ad alti e bassi pesi molecolari avente la combinazione delle proprietà indicate.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo per la sintesi di (co)polimeri del clorotrifluoroetilene (PCTFE), contenenti almeno l'80% in moli di CTFE, essendo il complemento a 100 uno o più monomeri fluorurati, preferibilmente il complemento a 100 è costituito da uno o più monomeri perfluorurati, caratterizzato dal fatto che il mezzo di reazione comprende microemulsioni di perfluoropoliossialchileni in cui il tensioattivo fluorurato è salificato con sodio e/o potassio e un iniziatore inorganico di potassio e/o sodio.

Le microemulsioni di perfluoropoliossialchileni secondo la presente invenzione sono ottenibili secondo i metodi descritti nel brevetto USP 4.864.006, a nome della Richiedente, qui incorporato integralmente per riferimento.

I tensioattivi fluorurati delle microemulsioni secondo la presente invenzione sono scelti tra i prodotti di formula generale



dove R_f è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{14} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra Na^+ e K^+ , preferibilmente K^+ .

Secondo la presente invenzione preferiti sono gli iniziatori inorganici di potassio, ancora più preferito è il persol-

fato di potassio.

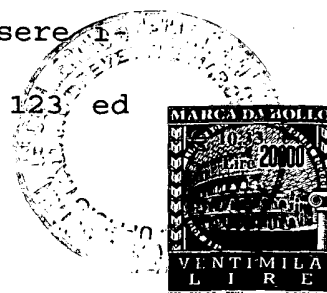
Il processo dell'invenzione è condotto ad una temperatura compresa fra 0°C e 150°C, preferibilmente tra 10°C e 70°C. La pressione di reazione è generalmente compresa tra 3 e 80 bar, preferibilmente tra 4 e 20 bar.

La quantità di iniziatore radicalico impiegabile è quella usuale per la copolimerizzazione di monomeri olefinici fluorurati, ed è generalmente compresa tra 0,003% e 10% in peso rispetto alla quantità totale di monomeri (co)polimerizzati.

La regolazione del peso molecolare dei polimeri fluorurati di questa invenzione può essere effettuato in vari modi.

Preferiti sono quelli mediante un dosaggio opportuno dell'iniziatore radicalico in polimerizzazione e la scelta della temperatura di sintesi. Per ottenere i polimeri dell'invenzione ad alto peso molecolare, aventi cioè MFI minore di 15g/10', è preferita una bassa temperatura di sintesi (10°C-50°C) combinata con una bassa concentrazione di radicali liberi provenienti dall'iniziatore. Per ottenere i polimeri dell'invenzione a basso peso molecolare, aventi cioè MFI maggiore di 15g/10', è preferita una alta temperatura di sintesi (60°C-80°C) combinata con una alta concentrazione di radicali liberi provenienti dall'iniziatore.

Un altro modo per regolare il peso molecolare è l'utilizzo di agenti trasferitori di catena questi possono essere idrocarburi alogenati, ad esempio cloroformio o HCFC 123, ed



etano o metano. Il trasferitore viene inviato nel reattore all'inizio della reazione, oppure in continuo od in quantità discrete nel corso della polimerizzazione. La quantità di trasferitore di catena impiegata può variare entro limiti piuttosto ampi, a seconda della temperatura di reazione e del peso molecolare che si intende ottenere. Generalmente, tale quantità varia tra 0,001 e 5% in peso, preferibilmente tra 0,05 e 1% in peso, rispetto alla quantità totale di monomeri caricati nel reattore.

Nel processo secondo la presente invenzione preferita è la presenza di CTFE liquido nel mezzo di reazione per ottenere alta produttività (R_p) in g/(l×h).

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono (co)polimeri del clorotrifluoroetilene (PCTFE), ottenibili mediante il processo sopra descritto, contenenti almeno l'80% in moli di CTFE, essendo il complemento a 100 uno o più monomeri fluorurati, preferibilmente essendo il complemento a 100 uno o più monomeri fluorurati.

I (co)polimeri del clorotrifluoroetilene (PCTFE) dell'invenzione sono caratterizzati dal fatto che l'omopolimero del CTFE, avente un MFI di circa 25g/10', non mostra discoloration, come sotto definita, e una perdita in peso complessiva alla analisi termogravimetrica molto ridotta.

I (co)polimeri preferibili dell'invenzione sono quelli termoprocessabili.

Gli omopolimeri del CTFE con MFI di circa 25g/10', ottenuti secondo la presente invenzione, hanno una perdita in peso che è circa la metà della perdita in peso degli omopolimeri del CTFE ottenuti in emulsione.

Inoltre la conferma dell'efficienza del processo oggetto della presente invenzione è data principalmente dalla alta resa di produttività e dall'assenza di incrostazioni (polymer buildup) in autoclave.

Questa bassa perdita in peso dei polimeri dell'invenzione combinata con assenza di discoloration permette l'ottenimento di pezzi di forma complessa con sostanziale assenza di difetti, principalmente bolle. La presenza di bolle ad esempio nell'estrusione di film, rende il film estruso inutilizzabile poiché la caratteristica principale del PCTFE è la impermeabilità.

Tra i monomeri fluorurati si possono citare esafluoropropilene, esafluoroisobutilene, vinilidenfluoruro, tetrafluoroetilene, eteri fluorurati quali perfluoroacilvinileteri, ad esempio perfluoroetilviniletere, perfluorometilviniletere, preferibilmente perfluoropropilviniletere, o loro miscele.

Le viscosità dei (co)polimeri del CTFE secondo la presente invenzione viene definita mediante la misura del Melt Flow Index (MFI) a 265 °C e 10 Kg di carico secondo la norma ASTM D 1238-88.

La discoloration viene determinata dall'osservazione de-

gli strands (spaghetti estrusi) ottenuti dopo 20, 40 e 60 minuti di permanenza (residence time) del polimero nello strumento di misura del MFI a 265°C. Per discoloration si intende la colorazione del polimero estruso. Il prodotto che mostra assenza di discoloration si presenta incolore o bianco. I polimeri che mostrano discoloration in genere si presentano giallastri o marroni. L'esperto del ramo è in grado di determinare se il polimero presenta discoloration o meno anche utilizzando metodi che misurano l'indice di colore quali ad esempio indice di bianco o l'indice di giallo.

La stabilità termica viene successivamente verificata, se si ha sostanziale assenza di discoloration come sopra definito, attraverso misure termo-gravimetriche (TGA) condotte come segue:

- i) TGA dinamica con una velocità di riscaldamento di 20°C/minuto fino a 300°C;
- ii) TGA isoterma a 300°C per 60 minuti.

Si determinano le variazioni in peso complessive (ΔW , % in peso) e la velocità di perdita in peso negli ultimi 10 minuti del trattamento isotermico ($\Delta W/\Delta t$, % in peso/h) (si veda Tabella 1).

Il contenuto di perfluoropropilviniletere nei copolimeri del PCTFE è stato determinato tramite ^{19}F -NMR.

La temperatura di seconda fusione (T_{2f}) e la temperatura di cristallizzazione (T_{xx}) vengono determinate tramite calori-

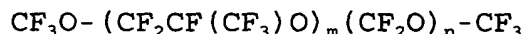
metria differenziale a scansione (DSC).

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

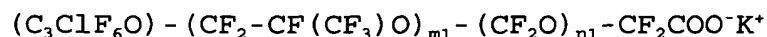
ESEMPIO 1

Un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1300 g di H₂O demineralizzata;
- 14 g di una microemulsione costituita da: 20% in peso di Galden® D02, di formula:



avente $m/n = 20$ e peso molecolare medio di 450; 40% in peso di un tensioattivo di formula:



avente $m1/n1 = 82,7$ e peso molecolare medio di 527; il restante essendo costituito da H₂O.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 400 g di CTFE tra 1°C e 5°C. Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 60°C e sono stati quindi caricati 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 90 g di H₂O demineralizzata.

Dopo 240 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 250,0 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente,



quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'autoclave, le sue pareti interne non presentano residui.

Non si è osservata discoloration of the strands ottenuti dopo 60 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

La verifica della stabilità termica del polimero ottenuto è riportata in Tabella 1. Ad ulteriore conferma della stabilità termica non si è osservata discoloration of the strands ottenuti dopo 80 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 280°C.

ESEMPIO 2 di confronto (cfr)

Un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1200 g di H₂O demineralizzata;
- una soluzione di 5,6 g perfluorooottanoato di sodio (PFONa) in 100 g di acqua, corrispondente alla quantità di tensioattivo caricato nell'esempio 1.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 400 g di CTFE tra 1°C e 5°C. Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 60°C e sono stati quindi caricati 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 90 g di H₂O demineralizzata. Dopo 705 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio

è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 239,0 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente, quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

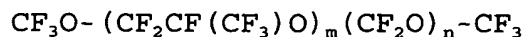
Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'autoclave, le sue pareti interne presentano qualche residuo.

Non si è osservata discoloration of the strands ottenuti dopo 60 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

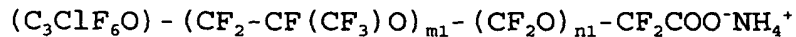
ESEMPIO 3 di confronto (cfr)

Un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1300 g di H₂O demineralizzata;
- 18,3 g di una microemulsione costituita da: 18,37% in peso di Galden® D02, di formula:



avente $m/n = 20$ e peso molecolare medio di 450; 30,61% in peso di un tensioattivo di formula:



avente $m1/n1 = 82,7$ e peso molecolare medio di 527, corrispondente alla quantità di tensioattivo caricato nell'esempio 1; il restante essendo costituito da H₂O.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 400 g di CTFE tra 1°C e 5°C. Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 60°C e sono stati quindi caricati 2,5 g di ammonio persolfato, equivalenti in moli al potassio persolfato dell'esempio 1, disciolti in 90 g di H₂O demineralizzata.

Dopo 195 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 259,0 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente, quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Dopo aver scaricato il lattice parte di questo è presente in forma di coagulo sul fondo dell'autoclave.

Si è osservata discoloration of the strands ottenuti già dopo 20 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

ESEMPIO 4 di confronto (cfr)

E' stato ripetuto l'esempio 3 di confronto sostituendo all'ammonio persolfato 3,0 g di potassio persolfato.

Dopo 245 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 260 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente,

quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'autoclave, le sue pareti interne non presentano residui.

Si è osservata discoloration of the strands ottenuti già dopo 20 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

ESEMPIO 5 di confronto (cfr)

E' stato ripetuto l'esempio 1 sostituendo al potassio persolfato un'equivalente quantità in moli di ammonio persolfato: 2,5 g.

Dopo 272 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 275,0 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente, quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'autoclave, le sue pareti interne non presentano residui.

Si è osservata discoloration of the strands ottenuti già dopo 20 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

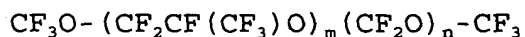
ESEMPIO 6

Un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore fun-

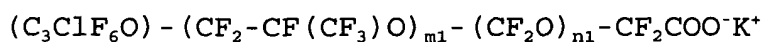


zionante a 400 rpm, è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1200 g di H₂O demineralizzata;
- 14 g di una microemulsione costituita da: 20% in peso di Galden® D02, di formula:



avente $m/n = 20$ e peso molecolare medio di 450; 40% in peso di un tensioattivo di formula:



avente $m1/n1 = 82,7$ e peso molecolare medio di 527; il restante essendo costituito da H₂O

- 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 200 g di H₂O demineralizzata.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 33 g di perfluoropropilvinilettere (FPVE) e 400 g di CTFE tra 1°C e 5°C.

Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 50°C.

Dopo 500 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 268 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente, quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Il contenuto di perfluoropropilvinilettere nel copolimero

ottenuto è 1,5% in moli.

Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'autoclave, le sue pareti interne non presentano residui.

Non si è osservata discoloration of the strands ottenuti dopo 60 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

ESEMPIO 7 di confronto (cfr)

Un'autoclave da 2 l in AISI 316, munita di agitatore funzionante a 400 rpm, è stata evacuata ed in essa sono stati introdotti in successione:

- 1200 g di H₂O demineralizzata;
- una soluzione di 5,6 g perfluorooctanoato di sodio (PFONa) in 100 g di acqua, corrispondente alla quantità di tensioattivo caricato nell'esempio 1.
- 3,0 g di potassio persolfato disciolti in 200 g di H₂O demineralizzata.

Nell'autoclave sono stati quindi caricati 33 g di perfluoropropilviniletere (FPVE) e 400 g di CTFE tra 1°C e 5°C. Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 50°C.

Dopo 1890 minuti di reazione, quando la pressione di esercizio è diminuita del 50% rispetto al suo valore iniziale, l'autoclave viene sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice scaricato dall'autoclave, avente concentrazione di 239 g/l in acqua, è stato coagulato criogenicamente,

quindi il polimero è stato separato ed essiccato a 175°C per circa 16 ore.

Dopo aver scaricato il lattice e lavato con acqua l'auto-clave, le sue pareti interne sono completamente ricoperte da uno strato del polimero ottenuto.

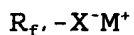
Si è osservata discoloration of the strands ottenuti già dopo 60 minuti di permanenza (residence time), nello strumento di misura del MFI a 265°C.

TABELLA 1

ESEMPIO	1	2 (cfr)	6	7 (cfr)
T_{2f} (°C)	212,2	211,4	197,1	--
T_{xx} (°C)	181,7	175,5	162,0	--
R_p (g/(l×h))	62,5	20,3	32,2	7,6
MFI (g/10')	25,0	24,6	9,8	4,9
ΔW (% w)	0,34	0,81	--	--
$\Delta W/\Delta t$ (% w/h)	0,126	0,312	--	--
DISCOLORATION	NO	NO	NO	SI

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la sintesi di (co)polimeri del clorotrifluoroetilene (PCTFE), contenenti almeno l'80% in moli di CTFE, essendo il complemento a 100 uno o più monomeri fluorurati, preferibilmente il complemento a 100 è costituito da uno o più monomeri perfluorurati, caratterizzato dal fatto che il mezzo di reazione comprende microemulsioni di perfluoropoliossialchileni in cui il tensioattivo fluorurato è salificato con sodio e/o potassio e un iniziatore inorganico di potassio e/o sodio.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il tensioattivo fluorurato è scelto tra i prodotti di formula generale



dove R_f è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{14} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra Na^+ e K^+ .

3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui M^+ è preferibilmente K^+ .
4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui preferiti sono gli iniziatori inorganici di potassio.
5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui l'iniziatore inorganico di potassio è persolfato di potassio.
6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui la temperatura è compresa fra $0^\circ C$ e $150^\circ C$ e la pressione è compresa



- tra 3 e 80 bar.
7. Processo secondo la rivendicazione 6 in cui la temperatura varia tra 10°C e 70°C e la pressione tra 4 e 20 bar.
8. Processo secondo le rivendicazioni 1-7 in cui preferita è la presenza di CTFE liquido nel mezzo di reazione.

Milano, **9 LUG. 1999**

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Alessandro Riva)

Alessandro Riva

